

# BEST AVAILABLE COPY

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

昭55-110141

⑫ Int. Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和55年(1980)8月25日

C 08 L 23/08

7133-4 J

B 29 D 7/24

1 0 4

7112-4 F

23/00

7636-4 F

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ 熱収縮性のフィルム、シート又はチューブ

⑯ 発明者 日田光博

長浜市川崎町375番地

⑰ 特 願 昭54-18103

⑰ 出 願 人 三菱樹脂株式会社

⑱ 出 願 昭54(1979)2月19日

東京都千代田区丸の内2丁目5

⑲ 発 明 者 北村 証美

番2号

長浜市布勢町151番地

⑳ 代 理 人 弁理士 木邑林

## 明 細 書

### 1 発明の名称

熱収縮性のフィルム、シート又はチューブ

### 2 特許請求の範囲

エチレン含量が65～90重量%のエチレンとノブテンとの共重合体100重量部に対して熱可塑性エラストマー10～200重量部を混和してなる樹脂組成物からなる熱収縮性を有する軟質のフィルム、シート又はチューブ

### 3 発明の詳細な説明

この発明は熱収縮性を有する軟質のフィルム、シート(以下、これらを総称して単にフィルムという)又はチューブに係わる。

従来、塩化ビニル樹脂のチューブを軟化点以上、溶融点以下の温度において、チューブ軸に対して直角の方向に拡張(延伸)し、しかる後冷却し、再加熱により上記拡張方向に収縮する所謂収縮チューブはよく知られている。また塩化ビニル樹脂からなるフィルムを一方向或いは

この方向と、これと直交する方向との二方向に上と同様の温度で延伸し、冷却して再加熱により延伸した方向に収縮する熱収縮性フィルムも知られている。そしてこれら製品は各種物品の包装、被覆に広く用いられている。

一方、かかる熱収縮性のフィルム又はチューブで被覆した加工製品において、手で握ったり、つかんだりするもの(例えばペンチの柄の部分、ボールペンのような筆記具において指の当る部分をチューブで被覆する)では手ざわりのよいものが要望されている。また冷蔵庫の冷蔵配管の保護被覆に用いたり或いは冷蔵冷凍食品の包装に用いたりする場合には柔軟性に富み、且つ低温における物性低化が少ないという特性が要求されている。かかる要望に答えるため、従来の塩化ビニル樹脂製品では可塑剤を多量に添加した組成物が素材として用いられる。

しかしかかる軟質樹脂製品では、多量に添加された可塑剤の影響で、熱収縮性を付与した後、保存、運搬等により長期間経過すると、収縮加

特開昭55-110141(2)

工温度よりも低い常温付近でも徐々に収縮する、所謂自然収縮が起る。このため寸法減少や収縮率の低下を来す不都合があつた。また多量に添加された可塑剤が、フィルム、チューブの面にしみ出したり、被覆物品に移行するなどの問題が生じ、このため使用範囲が制限されるうらみがあつた。

本発明はかかる欠点を解消し、柔軟で触感が良好であり、且つ自然収縮を低減した軟質の熱収縮性フィルム又はチューブを提供することを目的とするものであつて、その要旨とするところはエチレン含量が65~90重量%のエチレンとノブテンとの共重合体100重量部に対して熱可塑性エラストマー10~200重量部を混和してなる樹脂組成物からなる熱収縮性を有する軟質のフィルム、シート又はチューブに存する。以下、本発明を詳細に説明する。

本発明におけるエチレンとノブテンとの共重合体はエチレン含量が65~90重量%のものであることが必要であり、エチレン含量が

65重量%よりも少ないと延伸加工中に破断を生じやすく、また延伸物が得られても粘着性が極めて高く実用的でない。一方エチレン含量が90重量%より多くなると、延伸効果が悪くて必要な収縮率を効率よく得ることができない。

本発明の樹脂組成物のもう一方の成分である熱可塑性エラストマーとしては、エチレンとノブテンとの共重合体よりも柔軟なもの、例えば脂肪族炭化水素系エラストマー、具体的にはエチレン-αオレフィン(例えばプロピレン)共重合体ゴム、エチレン-酢酸ビニル共重合体、1,2-ポリブタジエン、塩素化ポリエチレン等；ステレン系エラストマー、具体的にはステレン-ブタジエンブロック共重合体、ステレン-イソプレンブロック共重合体等；ポリエステルエラストマー；ポリウレタンエラストマーなどが挙げられる。中でもエチレンとノブテンとの共重合体との相溶性の点では、脂肪族炭化水素系エラストマー及びステレン系エラストマーが優れている。これらエラストマーは1種又

- 3 -

は2種以上併用してもよい。

これらエラストマーはエチレンとノブテンとの共重合体100重量部に対し10~200重量部の配合割合で用いることが必須であり、200重量部より多いと伸びが低下して延伸性が悪くなり、その結果収縮率が悪くなると同時に延伸中に破断が起り、安定生産が困難となる。一方このエラストマーが10重量部より少なくなると、延伸性、収縮性は良好であるが、柔軟さが不十分となり、物品を被覆するとき柔軟性に欠け、手ざわりが不良である。即ち熱可塑性エラストマーの混入により、ゴムの性質が付与されるもののようで、物品を収縮被覆した後においても触感的に、手に非常になじみなくなり、且つその延伸性、収縮性を低下させることがない。この触感的特長は手で触れることによつて良否がよく識別できるが、数値的に表わすことはむづかしい。一般的に弾性率の低い方が良好と考えられるので、後述する実施例では引張り弾性率で表示した。

- 4 -

上記樹脂組成物から熱収縮性のフィルム又はチューブを得るには、従来塩化ビニル樹脂等のフィルム又はチューブに対し夫々熱収縮性を付与するために採られた手法を差違にして行なえばよい。これを説明すると、上記樹脂組成物を通常のTダイ又は環状ダイからフラット状又はチューブ状に押出成形し、得られた未延伸物を延伸する。押出成形温度は樹脂温度が170~250℃になるようにするのがよい。延伸は、再加熱により収縮を起させたい方向に行なり。例えばフィルムの場合は、一方向又はこの方向と直交する方向との二方向に対して行ない、チューブの場合は通常チューブの円周方向、即ちチューブ軸と直角をなす方向に行なり。延伸温度は60~100℃の範囲がよく、一層好ましくは65~95℃の範囲である。延伸温度が60℃より低いと、フィルム又はチューブの伸びが不足し、また100℃より高いとフィルム又はチューブの引張強度が低下し、何れの場合も破断を生じ易くする。延伸倍率は用途によつて必

- 5 -

特開昭55-110141(3)

表とする収縮率に対応するよう選択するが、通常の被覆用途に用いるためには、1.2倍以上に延伸するのが好ましく、一方上限は延伸加工性の面から4倍以下にするのが安定生産上、好ましい。

なお、本発明の樹脂組成物には酸化防止剤、滑剤、顔料その他の着色剤等、通常の添加物、その他、本発明の樹脂組成物に対し、本発明の目的に対して不都合な影響を与えない物質を添加してもよい。

次に本発明の実施例及び比較例を説明する。

なお、以下の例において、特にことわりのない限り、%は重量%、部は重量部である。

#### 実施例1

メルトインデックスが4、エチレン含有量が85%のエチレン-1-ブテン共重合体100部に対し、下記第1表に示す各種熱可塑性エラストマーを20部混和し、押出温度約230℃で押出成形し、厚さ200μの未延伸フィルムを得た。このフィルムを倍率2.0×2.0で二方向に、

温度約80℃で延伸を行なった。その結果を第1表に示す。表において、熱収縮率は100℃の熱水に5分間浸漬したときのサンプルの縦方向収縮率(%)であり、自然収縮率は40℃の恒温に3ヶ月間放置したときのサンプルの縦方向収縮率(%)である。引張り弾性率は幅5mm、長さ50mmの試験片を引張速度5mm/分で引張ったときの値であり、単位はkg/cm<sup>2</sup>である。なお後述の各実施例における特長の測定法もこれらと同じである。

なお、第1表には比較例を併せて示すが、ここに示す物質は添加物でなく、この物質を原料とし、押出成形によつて同じ厚さの未延伸フィルムを得、これを同じ倍率で延伸したものについてである。

- 7 -

- 8 -

実験番号	添加エラストマー (比較例は原料)	熱収縮率	自然収縮率	引張り弾性率
1	エチレン-酢酸ビニル共重合体 (酢酸ビニル45%)	40	5	2.51×10 <sup>2</sup>
2	1、2-ポリブタジエン	37	3	2.83×10 <sup>2</sup>
3	ステレン-ブタジエンブロック 共重合体(ステレン30%)	43	2	3.00×10 <sup>2</sup>
4	エチレン-プロピレンラバー (プロピレン40%)	44	5	2.26×10 <sup>2</sup>
5	ポリエステルエラストマー*	38	0	2.94×10 <sup>2</sup>
6	ポリウレタンエラストマー**	40	0	2.52×10 <sup>2</sup>
7	エチレン-1-ブテン 共重合体単独	45	0	1.63×10 <sup>2</sup>
8	ポリ塩化ビニル (可塑剤70部)	40	20	2.90×10 <sup>2</sup>

上表において、\*のポリエステルエラストマーはジメチルフタレート、1、4-ブタジオール及びポリテトラメチレンエーテルグリコールからなるポリエステルであり、\*\*のポリウ

レタンエラストマーは4、4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、エチレングリコール及びポリ1、4-ブタレンアジベートからなるポリウレタンである。

上表において実験番号7及び8が比較例であり、実験8のポリ塩化ビニル製の収縮性フィルムは自然収縮率が大きく、また実験7のエチレン-1-ブテン共重合体単独からなる収縮性フィルムは引張り弾性率が高い。これらに対し本発明品は何れの点でも優れていた。

#### 実施例2

エチレン含有量が、下記第2表に示すように異なる種々のエチレン-1-ブテン共重合体100部にエラストマーとしてステレン-イソブタレンブロック共重合体(ステレン30%)100部を添加して、約230℃で押出成形し、厚さ200μの未延伸フィルムを得た。このフィルムを延伸倍率2×2倍、延伸温度73℃で延伸した。得られた熱収縮性フィルムの延伸性、縦方向収縮率、引張り弾性率を第2表に示す。

- 9 -

- 10 -

第 2 表

エチレン含有量 (%)	延伸性	縦方向収縮率	引張り弾性率
60	破断	—	—
65	良好	42	$1.60 \times 10^2$
85	良好	45	$1.65 \times 10^2$
90	良好	43	$2.30 \times 10^2$
95	良好	25	$2.83 \times 10^2$

第2表に示すように、エチレン含有量が90%より多くなると得られるフィルムは収縮率が低下し、また65%より少ないと延伸中に破断を起す。

## 実施例3

メルトインデックスが4で、エチレン含量80%のエチレン-1-ブテン共重合体100部に対し、エチレン-プロピレンラバー（プロピレン40%）を下記第3表に示すような種々の割合で添加し、この組成物を押出温度約230℃

-11-

## 実施例4

メルトインデックスが10、エチレン含量が85%のエチレン-1-ブテン共重合体100部に対し、酢酸ビニル45%のエチレン-酢酸ビニル共重合体20部、1、2-ポリブタジエン20部及びスチレン-ブタジエンブロック共重合体（スチレン30%）20部を添加した組成物を押出温度230℃で押出成形し、厚さ200μの未延伸フィルムを得た。このフィルムを延伸温度85℃で3.5×3.5倍の倍率で2軸方向に延伸した。得られたフィルムの縦方向の収縮率は68%、縦方向の自然収縮率は5%、引張り弾性率は $2.76 \times 10^2 \text{ kg/cm}^2$ であつた。

以上明らかなように本発明のフィルム又はチューブは高い収縮率を有し、柔軟性に富んで触感が良好であり、且つ長期間放置による自然収縮が極めて小さいという、これまでにない優れた特性を有するものであり、また軟質塩化ビニル樹脂製の熱収縮性フィルムやチューブにみられるような可塑剤のしみ出し、移行の問題のな

-13-

で、内径10mm、肉厚0.5mmのチューブに押出成形し、これらチューブを80℃の温水中で空気圧により、周方向にほぼ2倍延伸した。その結果を第3表に示す。

第 3 表

エチレン-プロピレンラバー添加量 (部)	周方向収縮率	引張り弾性率
5	45	$3.60 \times 10^2$
10	47	$3.01 \times 10^2$
100	46	$1.59 \times 10^2$
200	43	$1.43 \times 10^2$
250	延伸中破断	—

上記第3表に示すように、エチレン-プロピレンラバーの添加量が10部より少ないと引張り弾性率が高く、手ざわりが悪い。一方、添加量が200部を超えると、伸びが不足し、延伸中に破断を起し、安定生産が期し難い。

-12-

いものであつた。特に本発明のチューブはボールペンのような筆記具の指の当る箇所における被覆に用いるときは、使用中における感触が極めて良好であつた。

なお、以上説明し、実施例に示したところは本発明の理解を助けるための例示であり、本発明はこれらの例示に制限されるものでなく、発明の要旨内でその他の変更、変形例をとることができるものである。

出願人 三菱樹脂株式会社

代理人 弁護士 木 昌 林

-14-